

渝东漆辽剖面五峰组-龙马溪组页岩 及残余干酪根中微量元素地球化学特征

杨珊^{1,2}, 廖泽文^{1*}, 刘虎^{1,2}, 程斌¹, 徐建兵^{1,2}

1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 为探讨渝东漆辽剖面五峰组-龙马溪组页岩及残余干酪根内部微量金属元素的赋存规律及其对页岩气生成的影响, 对页岩及残余干酪根中的微量元素进行了分析测试。结果表明, 多数微量金属元素在五峰组-龙马溪组页岩干酪根中较页岩中更为富集, 稀土元素表现出轻稀土富集、重稀土亏损、明显 Eu 负异常、轻微 Ce 负异常的特征; 说明漆辽剖面五峰组-龙马溪组页岩沉积水体为贫氧-缺氧的热液沉积环境, 而热液沉积环境正是导致页岩中 V、Ni、U 高度富集的原因。

关键词: 页岩; 微量元素; 五峰组; 龙马溪组; 渝东

中图分类号: P595 文章编号: 1007-2802(2015)06-1231-07 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2015.06.015

Geochemical Characteristics of Trace Elements of Shales and Their Residual Kerogens from Wufeng-Longmaxi Formations in the Qiliao Section, Eastern Chongqing, China

YANG Shan^{1,2}, LIAO Ze-wen^{1*}, LIU Hu^{1,2}, CHENG Bin¹, Xu Jian-bing^{1,2}

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academic of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: In order to investigate the effect on shale gas generation by trace metal elements in shales and their residual kerogens, geochemical characteristics of trace elements shales and their residual kerogens from Upper Ordovician Wufeng and Lower Silurian Longmaxi formations in the Qiliao Section, Eastern Chongqing have been studied in this paper. Results show that most trace metal elements are more enriched in kerogens than in their host shales from Wufeng and Longmaxi formations. REE of shales and their residual kerogens are characterized with the enrichment of LREE and depletion of HREE, with obvious Eu negative anomaly and a slight Ce negative anomaly in their REE patterns. Overall, it is believed that shales of the Wufeng and Longmaxi formations in the Qiliao section was deposited in a weak oxygen depleted or anoxic hot water environment which caused the high enrichment of V, Ni, U in shales.

Key words: shale; Trace element; Wufeng Formation; Longmaxi Formation; Eastern Chongqing

随着北美页岩气勘探开发获得巨大成功 (Montgomery *et al.* 2005; Bowker *et al.* 2007), 页岩气越来越受到世界各国的重视 (Chalmers *et al.* 2012), 中国也在相关领域开展基础研究和资源评价工作。研究表明, 由于干酪根和原油热裂解模拟实验产生的甲烷含量仅占烃类气体的 10%~60%, 根本达不到实际地质条件下多数天然气藏甲烷 85%~95% 的含量 (郭利果等, 2008), 四川盆地东北地区下寒武统

海相页岩解吸气甲烷含量甚至高达 96.39%~98.83% (韩辉等, 2013), 表明液态烃热裂解可能不是页岩气生成的唯一机制。中国页岩气资源普遍具有高成熟度的特征 ($R_o = 2.5\% \sim 4.0\%$) (肖贤明等, 2013), 在高成熟度的页岩内部过渡金属和干酪根内部有机大分子络合金属的催化作用可能对页岩气的生成具有重要影响。因此页岩中微量元素的赋存规律, 页岩残余干酪根内部微量元素的地球

收稿日期: 2015-01-15 收到, 2015-03-24 改回

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) (XDB10010203)

第一作者简介: 杨珊 (1987-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 油气地球化学. E-mail: yangs_0311@126.com.

* 通讯作者简介: 廖泽文 (1969-), 男, 研究员, 研究方向: 有机地球化学、油气地球化学. E-mail: liaozw@gig.ac.cn.

化学赋存特征将是重要的研究内容。基于此,本文研究了渝东漆辽剖面五峰组-龙马溪组页岩及残余干酪根中微量元素的地球化学特征,为进一步探讨页岩及残余干酪根内部微量金属元素的赋存规律及其对页岩气生成的影响提供基础数据。

1 区域地质概况

渝东地区位于重庆、湖北两省交界的长江以南地区,构造上位于四川盆地东缘,建始-彭水断裂以西,跨接四川盆地川东高陡构造带与鄂渝过渡构造带,属于中、上扬子区间的过渡地带。自西向东依次由4个次级构造单元组成:方斗山复背斜、石柱复向斜、齐岳山复背斜和利川复向斜。本工作研究的漆辽剖面地理上位于重庆市石柱县六塘乡漆辽村,区域构造上属于四川盆地东缘石柱复向斜带(图1),出露地层主要有上奥陶统临湘组、五峰组、观音桥组和下志留统龙马溪组。五峰组为黑色含碳质粉砂质页岩,产笔石,顶部具有凝灰岩夹层;龙马溪组底部为黑色含碳质粉砂质页岩,产笔石(图2)。

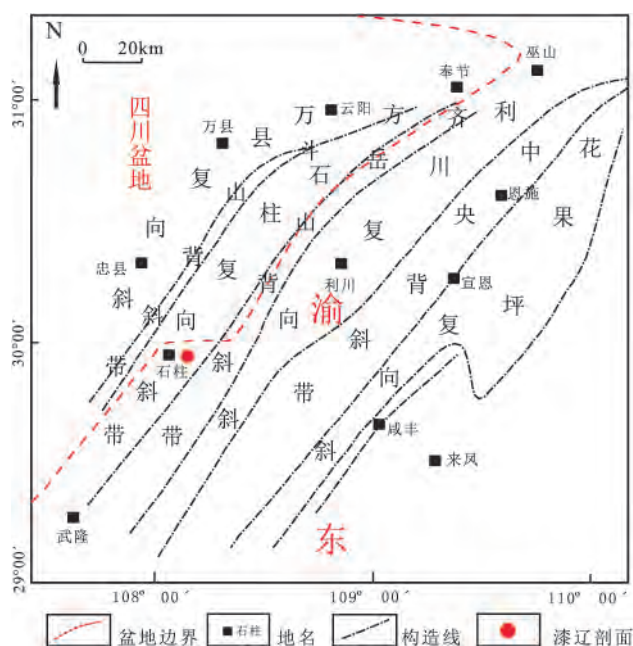


图1 渝东地区区域构造图(据王佳,2012,有修改)

Fig.1 Regional structure diagram of eastern Chongqing
(modified after Wang Jia, 2012)

2 样品与实验分析

供研究的页岩样品均采自漆辽剖面露头,选用其中的上奥陶统五峰组样品4个,下志留统龙马溪组样品6个,五峰组样品为QL-O_{3w}-9、QL-O_{3w}-14、QL-O_{3w}-20、QL-O_{3w}-24,龙马溪组样品为QL-S_{1l}-3、

QL-S_{1l}-8、QL-S_{1l}-11、QL-S_{1l}-14、QL-S_{1l}-19、QL-S_{1l}-24。样品编号中QL代表漆辽剖面,O_{3w}和S_{1l}分别代表上奥陶统五峰组和下志留统龙马溪组,数字代表采样的顺序号。后文中样品编号后面的R和K分别代表页岩样品和干酪根样品。

微量、稀土元素分析在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室完成,分析仪器为美国Perkin Elmer公司生产的Elan6000电感耦合等离子质谱仪,分析精度优于5%。

3 结果与讨论

3.1 微量金属元素含量及特征

除样品QL-O_{3w}-20K由于前处理失败,未取得数据外,其余页岩及干酪根中微量金属元素种类、含量分析结果列于表1。总体来看,干酪根中的微量金属元素平均含量与页岩中的相比,仅有Sc、Ga、Rb、Sr、Cs和Ba的平均含量较低,其他金属元素含量都相对较高,包括常用来作为催化剂的过渡金属元素Ti、V、Mn、Co、Ni,说明这些过渡金属元素在地质演变中更倾向于以有机结合态的形式赋存于干酪根中,而不是以无机形式赋存于页岩矿物中,如V和Ni一般主要以卟啉化合物的形式存在于干酪根中,但在干酪根中,微量金属元素的含量波动较大(图3)。与世界页岩+黏土岩中微量元素平均含量(蒋敬业,2006)相比,龙马溪组V、Ni、Ba、Pb、Th和U等微量元素明显富集,而Ga、Rb、Sr、Zr、Hf和Ta则相对亏损,五峰组微量金属元素富集特征与龙马溪组类似(图4)。

严德天等(2009)对湖北宜昌王家湾剖面和贵州桐梓南坝子剖面五峰组-龙马溪组微量元素研究结果显示,五峰组富集V、Ni、Cu、Zn、Ba、Hf、Ta、Tl和U,相对亏损Li、Sc、Co、Ga、Rb和Sr,龙马溪组微量元素含量与五峰组基本一致,与本文研究结果具有一致性。相较于五峰组-龙马溪组的海相沉积环境,姜鲲鹏(2014)研究了新疆博格达山北麓陆相湖成沉积的芦草沟组油页岩微量元素含量,研究结果表明芦草沟组油页岩中微量元素V、Ni、Cu、Ba、Th和U的含量都要低于五峰组-龙马溪组页岩,而Sr的含量则相对较高,说明海相沉积和陆相沉积的页岩中微量元素含量有明显区别。

3.2 稀土元素含量及特征

样品稀土元素分析结果(表2)显示,页岩中稀土总量很高, ΣREE 为 $49.41 \times 10^{-6} \sim 317.18 \times 10^{-6}$ 。五峰组页岩中稀土元素分布非常不均匀,最低为

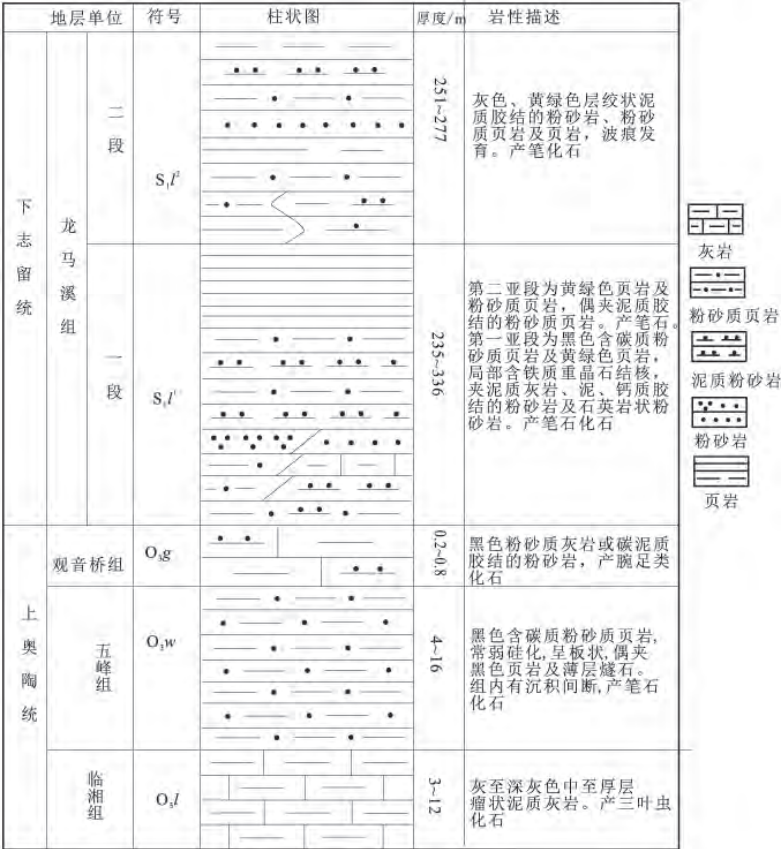


图2 渝东地区下志留统龙马溪组-上奥陶统地层柱状图(据四川省地质局 107 地质队, 1974, 有修改)

Fig.2 Stratigraphic column of Lower Silurian Longmaxi Formation-Upper Ordovician of eastern Chongqing

(modified after Team 107 of Sichuan Geological Bureau , 1974)

表 1 渝东漆辽剖面五峰组和龙马溪组页岩及干酪根中微量金属元素含量

Table 1 Content of trace elements from Wufeng-Longmaxi Formation shale and their residual kerogen in Qiliao profile of eastern Chongqing (×10⁻⁶)

样品编号	Sc	Ti	V	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	Rb	Sr	Zr	Nb	Cs	Ba	Hf	Ta	Pb	Th	U
QL-S ₁ l-24R	10.5	3079.6	167.0	443.9	15.7	129.1	56.1	100.3	15.8	2.2	145.2	82.5	121.1	14.4	9.6	1707.7	3.7	1.2	27.0	16.0	10.4
QL-S ₁ l-19R	10.0	3103.4	182.7	728.5	16.6	182.9	69.1	94.1	15.7	2.2	140.0	95.3	133.0	14.2	8.9	1578.6	3.8	1.2	25.8	15.9	11.5
QL-S ₁ l-14R	10.3	3468.6	183.4	637.9	19.4	196.5	66.8	42.8	17.4	2.3	154.9	88.6	197.7	21.0	9.5	1619.7	5.3	1.3	37.6	18.1	13.5
QL-S ₁ l-11R	8.6	2776.4	474.5	602.3	13.2	257.7	57.8	46.2	15.5	2.5	126.2	41.1	140.0	20.5	8.1	1536.3	4.2	3.8	33.3	14.8	19.4
QL-S ₁ l-8R	6.5	1849.0	302.6	791.1	11.2	244.1	44.8	111.6	10.3	1.8	83.3	49.2	82.8	9.1	4.9	1207.8	2.4	0.7	20.1	9.5	20.0
QL-S ₁ l-3R	8.3	2432.1	451.2	662.7	16.2	304.4	67.4	107.8	13.4	2.1	111.2	37.7	114.8	11.8	6.8	1382.8	3.2	0.9	34.5	11.9	25.1
QL-O ₃ w-24R	8.5	2105.7	132.5	725.1	14.0	181.6	100.3	43.2	12.2	2.6	91.8	19.7	88.7	10.3	6.2	1022.3	2.6	0.8	54.5	10.9	18.7
QL-O ₃ w-20R	4.1	1241.5	383.0	582.1	2.3	136.3	20.9	20.7	7.2	1.5	58.2	12.6	54.3	6.4	3.3	827.9	1.5	0.5	21.0	6.0	6.6
QL-O ₃ w-14R	15.7	4994.0	197.9	428.0	5.0	84.2	81.0	43.1	23.2	3.0	188.2	30.5	239.7	31.8	11.3	1397.8	4.8	1.7	26.9	23.5	7.4
QL-O ₃ w-9R	5.4	1156.2	85.0	1274.9	6.3	230.4	93.6	25.3	6.4	1.4	52.4	15.0	41.3	5.8	3.1	666.2	1.2	0.4	5.7	4.9	1.7
平均含量	8.8	2620.7	256.0	687.7	12.0	194.7	65.8	63.5	13.7	2.2	115.1	47.2	121.3	14.5	7.2	1294.7	3.3	1.2	28.6	13.2	13.4
QL-S ₁ l-24K	4.0	13022.6	70.0	847.1	466.6	1779.8	1027.2	225.9	1.8	15.6	0.7	7.4	927.3	63.2	0.1	255.3	24.4	6.0	407.0	18.0	8.7
QL-S ₁ l-19K	4.7	17626.4	95.6	1068.9	521.8	2237.8	1023.2	281.5	2.4	15.6	0.6	7.1	850.4	83.8	0.1	125.8	22.8	7.9	435.7	30.6	14.6
QL-S ₁ l-14K	4.1	13099.1	96.9	744.1	593.9	3002.9	1190.6	232.9	2.6	15.2	0.5	10.9	1676.9	69.4	0.1	35.7	43.0	6.3	513.6	23.4	13.5
QL-S ₁ l-11K	4.3	14671.6	1111.8	1440.0	485.8	4418.6	1134.9	605.7	3.4	15.3	1.8	11.7	1045.0	86.5	0.2	24.8	26.1	9.2	257.0	25.9	20.1
QL-S ₁ l-8K	5.6	17751.1	1977.0	1470.3	424.2	4963.2	1306.3	969.6	4.1	15.3	0.7	16.7	1630.5	97.1	0.1	23.4	43.4	10.1	242.4	41.6	69.9
QL-S ₁ l-3K	5.5	17404.9	2704.1	1656.3	444.4	5452.8	1168.9	1139.5	3.6	16.1	0.5	15.2	1441.4	95.5	0.1	27.3	35.8	9.9	200.4	35.9	56.0
QL-O ₃ w-24K	4.8	14463.4	980.5	312.4	172.9	1845.2	421.1	40.8	4.1	16.8	2.1	24.9	878.7	87.5	0.2	136.8	23.6	11.1	145.1	46.9	98.4
QL-O ₃ w-20K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
QL-O ₃ w-14K	11.3	42507.8	102.9	6895.0	173.4	1436.8	1442.9	99.8	3.2	14.5	0.5	15.0	4368.0	228.8	0.1	49.5	114.1	20.1	378.9	33.5	24.4
QL-O ₃ w-9K	7.0	23411.2	196.2	3632.9	252.6	4387.6	2327.3	74.0	4.4	12.8	0.9	10.8	3091.1	122.5	0.3	44.0	82.2	12.0	256.8	10.9	13.7
平均含量	5.7	19328.7	815.0	2007.4	392.8	3280.5	1226.9	407.7	3.3	15.2	0.9	13.3	1767.7	103.8	0.1	80.3	46.2	10.3	315.2	29.6	35.5

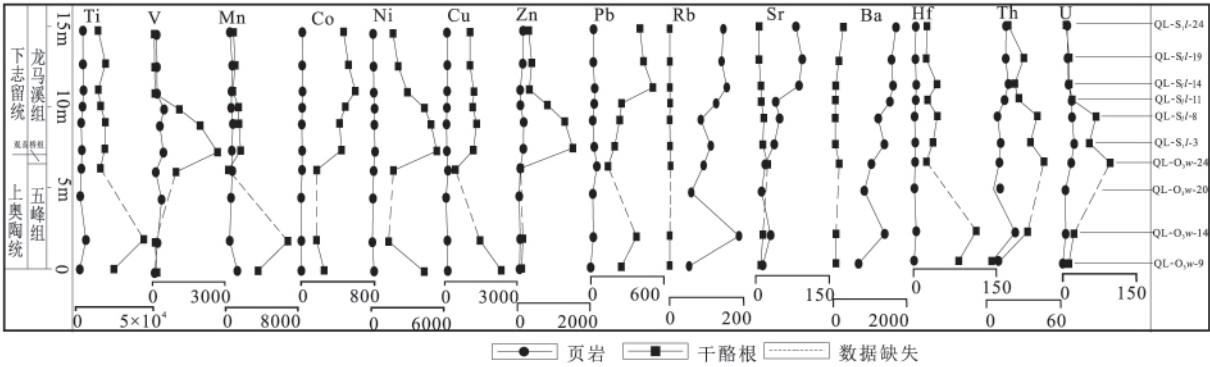


图3 渝东漆辽剖面五峰组和龙马溪组页岩及干酪根中微量金属元素含量变化曲线
Fig.3 Curve of content of trace elements from Wufeng-Longmaxi Formation shale and their residual kerogen in Qiliao profile of eastern Chongqing

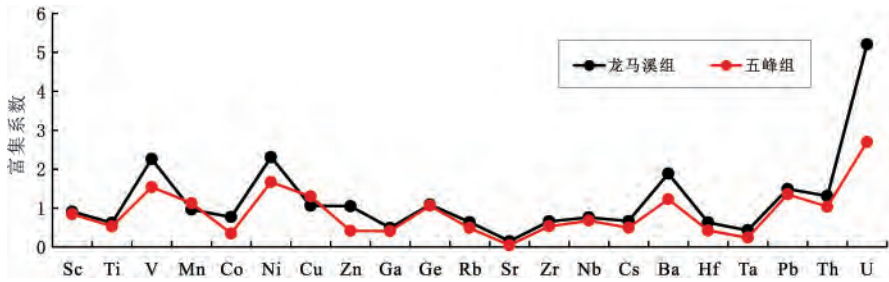


图4 渝东漆辽剖面五峰组和龙马溪组页岩微量金属元素平均富集系数图解
Fig.4 Average enrichment coefficient diagram of trace metal elements from Wufeng-Longmaxi Formation shale in Qiliao profile of eastern Chongqing

表2 渝东漆辽剖面五峰组-龙马溪组页岩稀土元素地球化学特征

Table 2 Geochemical Characterization of rare earth elements from Wufeng-Longmaxi Formation shale in Qiliao profile of eastern Chongqing

样号	ΣREE	LREE	HREE	LREE/REEH	δEu	δCe	(La/Sm) _N	(La/Yb) _N	(Gd/Yb) _N	Ce _{anom}
QL-S ₁ l-24R	168.83	151.07	17.76	8.51	0.57	0.88	3.59	9.50	1.74	-0.06
QL-S ₁ l-19R	183.66	165.64	18.02	9.19	0.59	0.91	3.86	10.55	1.79	-0.05
QL-S ₁ l-14R	237.15	213.61	23.54	9.08	0.55	0.92	3.93	9.68	1.60	-0.04
QL-S ₁ l-11R	209.33	186.75	22.58	8.27	0.61	0.90	3.66	9.52	1.79	-0.05
QL-S ₁ l-8R	134.93	117.75	17.18	6.86	0.61	0.86	3.29	7.73	1.69	-0.08
QL-S ₁ l-3R	168.38	145.75	22.64	6.44	0.60	0.87	3.20	6.96	1.61	-0.07
QL-O ₃ w-24R	141.96	127.37	14.59	8.73	0.57	0.93	4.76	8.91	1.34	-0.03
QL-O ₃ w-20R	76.30	68.26	8.04	8.49	0.58	0.82	4.82	9.38	1.33	-0.09
QL-O ₃ w-14R	317.18	289.68	27.50	10.53	0.57	0.85	4.98	11.11	1.38	-0.07
QL-O ₃ w-9R	49.41	44.39	5.02	8.84	0.56	0.81	4.21	7.79	1.07	-0.10

注: 球粒陨石数据根据 Taylor 等(1985) ; 稀土元素含量为($\times 10^{-6}$) ; $\delta\text{Eu} = 2\text{Eu}_N / (\text{Sm}_N + \text{Gd}_N)$; $\delta\text{Ce} = 2\text{Ce}_N / (\text{La}_N + \text{Pr}_N)$; $\text{Ce}_{\text{anom}} = \lg [3\text{Ce}_N / (2\text{La}_N + \text{Nd}_N)]$ 。

49.41×10^{-6} ,最高达 317.18×10^{-6} ;龙马溪组页岩中稀土元素总量比较接近北美页岩稀土总量的平均值 173.21×10^{-6} (Gromet *et al.* ,1984) 。五峰组页岩 LREE/HREE 为 $8.49 \sim 10.53$,均值为 9.15 ;龙马溪组页岩 LREE/HREE 为 $6.44 \sim 9.19$,均值为 8.06 。五峰组页岩 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值为 $7.79 \sim 11.11$,平均值为 9.30 ; $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 值为 $4.21 \sim 4.98$,平均值为 4.70 ;

$(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 值为 $1.07 \sim 1.38$,平均值为 1.28 。龙马溪组页岩 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值为 $6.96 \sim 10.55$,平均值为 8.99 ; $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 值为 $3.20 \sim 3.93$,平均值为 3.59 ; $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 值为 $1.60 \sim 1.79$,平均值为 1.70 。上述结果表明研究区轻、重稀土分异明显 ,相对富集轻稀土元素。
五峰组页岩 δEu 值为 $0.56 \sim 0.58$,平均值为

0.57; 龙马溪组页岩 δEu 值为 0.55~0.61, 平均值为 0.59。研究区内页岩 δEu 值与北美页岩标准值 0.65 较为接近, Eu 具有明显负异常。同时数据显示所有的 δCe 值均小于并接近 1, 说明具有轻微的 Ce 负异常。

采用 Taylor 等(1985)球粒陨石标准值对研究区页岩样品进行标准化处理后, 从稀土元素配分模式曲线(图 5)可以看出, 10 个样品的稀土元素配分模式基本类似, 并有如下特点: ①分布曲线在轻稀土处斜率较大, 在重稀土处则较平坦, 为轻稀土富集、重稀土亏损型; ②配分曲线总体表现为“右倾”, 在轻稀土处表现尤为明显, 说明轻稀土分馏程度较高; ③ Eu 处出现一个明显的“V”形, 存在 Eu 负异常, Ce 处为轻微负异常。

3.3 微量元素特征的地质意义

3.3.1 氧化还原环境指示 氧化还原环境敏感元

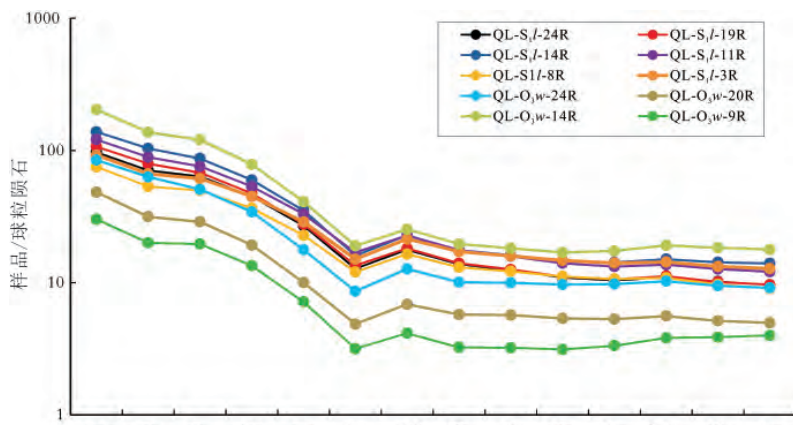


图 5 渝东漆辽剖面五峰组和龙马溪组页岩样品稀土元素配分模式图

Fig.5 Distribution mode of REE from Wufeng-Longmaxi Formation shale in Qiliao profile of eastern Chongqing

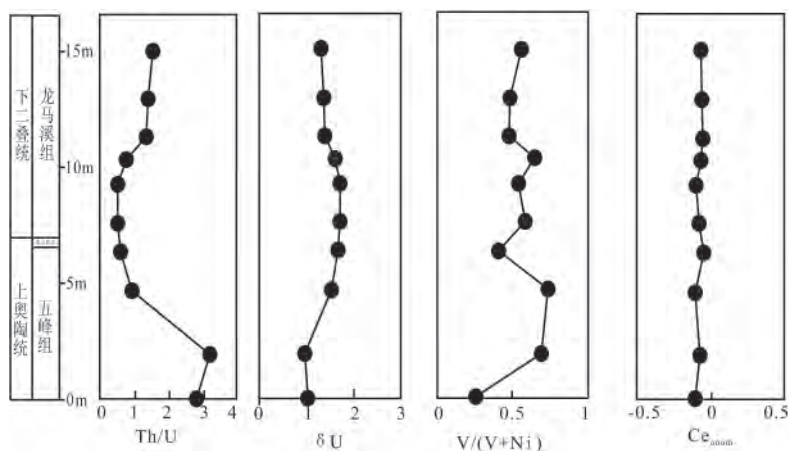


图 6 渝东漆辽剖面五峰组-龙马溪组页岩氧化还原环境的微量元素和稀土元素判别指标

Fig.6 Trace elements and REE indices for redox conditions for Wufeng-Longmaxi Formation shale in Qiliao profile of eastern Chongqing

素是判断古沉积水体氧化还原条件的重要指标, 常用来判断氧化还原沉积环境的指标有: Th/U 、 δU 、 $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni})$ 、铈异常(Ce_{anom})指数等。渝东漆辽剖面五峰组-龙马溪组页岩氧化还原环境判别指标测定结果见图 6。

据 Wignall 和 Twitchett(1996)研究 Th/U 值大于 2 为氧化环境, 小于 2 为缺氧还原环境。漆辽剖面龙马溪组页岩样品 Th/U 值为 0.47~1.54 (图 6), 全部小于 2, 表明龙马溪组沉积水体为缺氧还原环境; 五峰组下部 2 个样品 QL-O₃w-9R 和 QL-O₃w-14R 的 Th/U 值分别为 2.83 和 3.17, 都大于 2, 说明沉积环境为氧化环境, 上部 2 个样品 Th/U 值都小于 2, 表明其沉积环境为还原环境。

吴朝东和陈其英(1999)和 Steiner 等(2001)研究黑色页岩时认为 $\text{U-Th}/3$ 代表自生铀的相对含量, 可以用 $\delta\text{U} = 2\text{U}/(\text{U}+\text{Th}/3)$ 指示氧化还原环境, $\delta\text{U} > 1$ 表示缺氧还原环境, $\delta\text{U} < 1$ 表示正常的海水环境。漆辽剖面

δU 值除五峰组下部 2 个样品 QL-O₃w-9R 和 QL-O₃w-14R (分别为 1.03 和 0.97) 值接近 1 外, 其余的都大于 1 (图 6), 且变化范围为 1.32~1.73, 平均值为 1.54, 说明五峰组下部为弱氧化弱还原环境, 上部及龙马溪组为缺氧还原环境沉积。

V 也是一种氧化还原环境敏感元素, 容易富集在缺氧或贫氧水体的下伏沉积物中(Rimmer, 2004)。 $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni})$ 值通常被用来指示沉积水体的氧化还原状态, Jones 和 Manning(1994)研究认为 $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni})$ 值在缺氧环境下大于 0.6, 贫氧环境下为 0.45~0.6, 富氧环境下小于 0.45。从图 6 中可以看出, 五峰组下部沉积时水体为氧化环境, 而上部及龙马溪组沉积水体为贫氧-缺氧环境。

铈异常(Ce_{anom})也可以用来指示古水介质氧化还原条件(Wright *et al.*, 1987; Raiswell *et al.*, 1988), 研究区页岩样品的 Ce_{anom} 除五峰组下部的 QL-O₃w-9R 外, 其余均大于 -0.1 (表 2, 图 6), 代表五峰组下部沉积时水体为弱还原弱氧化环境, 上部及龙马溪组沉积时水体为缺氧的还原环境, 与上文分析一致。

综上所述,漆辽剖面五峰组底部为弱还原弱氧化环境沉积,上部及龙马溪组沉积水体为缺氧的还原环境。

3.3.2 V-Ni-U 富集原因 漆辽剖面页岩中 V-Ni-U 高度富集,造成这一现象的原因是什么?目前针对页岩中 V-Ni-U 高度富集原因的观点主要有:①陨石撞击造成的(Fan *et al.*, 1984),但这一观点已经被很多学者否定(Convey and Chen, 1991; Convey *et al.*, 1992; Lott *et al.*, 1999; Li and Gao, 2000);②热水沉积作用导致 V-Ni-U 高度富集,越来越多的学者倾向这一观点(Convey and Chen, 1991; Convey *et al.*, 1992; Lott *et al.*, 1999; Li and Gao, 2000; Steiner *et al.*, 2001);③还有学者(Mao *et al.*, 2002)认为是海洋沉积作用下形成了这些元素的富集。

通过对漆辽剖面页岩微量元素及稀土元素的地球化学研究,表明页岩中 V-Ni-U 高度富集的原因很可能是热水沉积作用所致的:①有研究表明,热水沉积形成的沉积物 U/Th 值往往大于 1,而正常海洋沉积物的 U/Th 值往往小于 1(Rona, 1978; Boström, 1983)。从漆辽剖面页岩 U/Th 值随深度变化图(图 7)可以看出, U/Th 值在五峰组上部开始出现大于 1,并在龙马溪组最底部达到最高值(2.12),随后往上又降低,而且在五峰组顶部覆盖有凝灰岩层表明那个时期有火山活动,这也为热水沉积的热来源提供了证据。②Toth(1980)认为 Co/Zn 值可以作为区分热液来源和正常自生来源的敏感指标,热

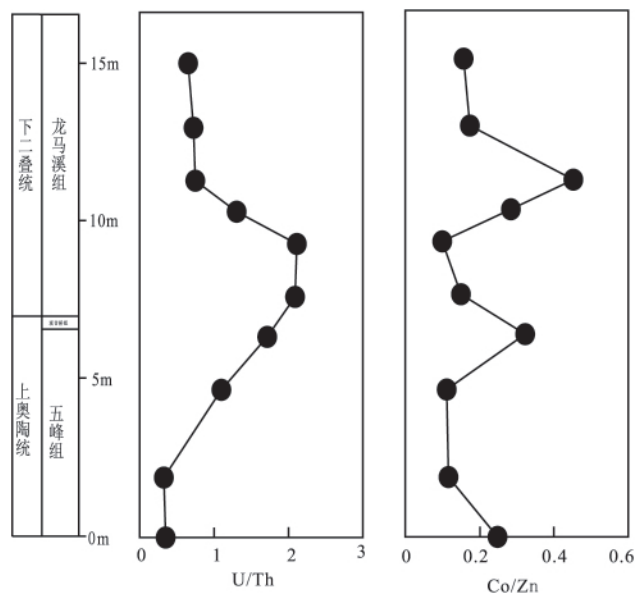
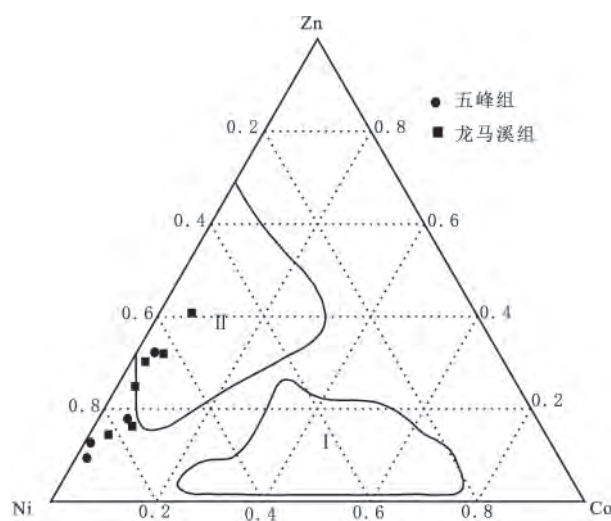


图 7 渝东漆辽剖面五峰组和龙马溪组页岩微量金属元素 U/Th 和 Co/Zn 变化规律

Fig.7 Change rule of U/Th and Co/Zn from Wufeng-Longmaxi Formation shale in Qiliao profile of eastern Chongqing

液成因的 Co/Zn 值较低,平均为 0.15,而其他铁锰结壳或结核一般在 2.5 左右。漆辽剖面五峰组-龙马溪组 Co/Zn 值为 0.10~0.45,显示出热液成因特点。③Cronan(1980)认为 Zn、Cu、Ni 为原生的热水来源,Co 主要是水成来源,其富集归因于海水中微量元素的吸附作用。将漆辽剖面五峰组-龙马溪组页岩 Zn、Ni、Co 元素含量投到 Cronan 的 Zn-Ni-Co 三角图(图 8)中,其中 5 点落在热水沉积区,其余点大多也在热水沉积区附近,总体显示了热水沉积的热点。④页岩中稀土元素特征也与现代海底热水系统流体及其沉积物的稀土配分模式相似,即总体右倾, LREE 富集, Ce 负异常, Eu 为正或负异常(Mills and Elderfield, 1995; 杨恩林等 2013)。



I-水成沉积型深海锰结核; II-海底热水沉积

图 8 渝东漆辽剖面五峰组和龙马溪组页岩 Zn-Ni-Co 图解 (据 Cronan, 1980; 底图转引自杨剑, 2009)

Fig.8 Diagram of Zn-Ni-Co from Wufeng-Longmaxi Formation shale in Qiliao profile of eastern Chongqing(cited from Cronan, 1980; underlying graph cited from Yang Jian, 2009)

4 结论

(1) 渝东漆辽剖面五峰组和龙马溪组页岩干酪根中多数微量金属元素较页岩中更为富集,包括常用来作为催化剂的过渡金属元素 Ti、V、Mn、Co、Ni,说明这些过渡金属元素在地质演变中更倾向于以有机结合态的形式赋存于干酪根中,而不是以无机形式赋存于页岩矿物中;龙马溪组 V、Ni、Ba、Pb、Th 和 U 等微量元素明显富集,而 Ga、Rb、Sr、Zr、Hf 和 Ta 则相对亏损,五峰组微量金属元素富集特征与龙马溪组基本一致。

(2) 研究区轻、重稀土分异明显,相对富集轻稀土元素。Eu 具有明显负异常,具有轻微的 Ce 负异

常。稀土元素配分模式曲线总体“右倾”。

(3) Th/U、 $\delta U/V/(V+Ni)$ 、铈异常(Ce_{anom})指示剖面研究段五峰组下部沉积时水体为弱还原弱氧化环境,上部及龙马溪组沉积时水体为缺氧的还原环境。从 U/Th 值、Co/Zn 值、Zn-Ni-Co 三角图解及稀土元素配分模式曲线特征判断是热水沉积作用导致了漆辽剖面五峰组-龙马溪组页岩中 V-Ni-U 的高度富集。

参考文献 (References):

- Boström K. 1983. Genesis of ferromanganese deposits-diagnostic criteria for recent and old deposits. In: Rona P A, Boström K, Laubier L, Smith K L (eds.). Hydrothermal Process at Seafloors Spring Centers. New York: Plenum Press, 473-489
- Bowker K A. 2007. Barnett shale gas production, Fort Worth Basin: Issues and discussion. AAPG Bulletin, 91(4): 523-533
- Chalmers G R L, Ross D J K, Bustin R M. 2012. Geological controls on matrix permeability of Devonian Gas Shales in the Horn River and Liard basins, northeastern British Columbia, Canada. International Journal of Coal Geology, 103: 120-131
- Convey R M Jr, Chen N S. 1991. Ni-Mo-PGE-Au-rich ores in Chinese black shales and speculations on possible analogues in the United States. Mineralium Deposita, 26(2): 83-88
- Convey R M Jr, Murowchick J B, Grauch R I, Glascock M D, Denison J R. 1992. Gold and platinum in shales with evidence against extraterrestrial sources of metals. Chemical Geology, 99(1-3): 101-114
- Cronan D S. 1980. Underwater minerals. London: Academic press
- Fan D L, Yang R Y, Huang Z X. 1984. The Lower Cambrian black shale series and the iridium anomaly in south China. In: Development in Geosciences-Contributions to the 27th International Geological Congress, Moscow, Beijing: Science Press, 215-224
- Gromet L P, Haskin L A, Korotev R L, Dymek R F. 1984. The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48(12): 2469-2482
- Jones B, Manning D A C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. Chemical Geology, 111(1-4): 111-129
- Li S R, Gao Z M. 2000. Source tracing of noble metal elements in Lower Cambrian black rock series of Guizhou-Hunan Provinces, China. Science in China (Series D), 2000, 43(6): 625-632
- Lott D A, Coveney R M, Murowchick J B, Grauch R I. 1999. Sedimentary exhalative nickel-molybdenum ores in South China. Economic Geology, 94(7): 1051-1066
- Mao J W, Lehmann B, Du A D, Zhang G D, Ma D S, Wang Y T, Zeng M G, Kerrich R. 2002. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its geologic significance. Economic Geology, 97(5): 1051-1061
- Mills R A, Elderfield H. 1995. Rare Earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mount, 26°N Mid-Atlantic Ridge. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(17): 3511-3524
- Montgomery S L, Jarvie D M, Bowker K A, Pollastro R M. 2005. Mississippian Barnett Shale, Fort Worth basin, north-central Texas: Gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential. AAPG Bulletin, 89(2): 155-175
- Raiswell R, Buckley F, Berner R A, Anderson T F. 1988. Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. Journal of Sedimentary Petrology, 58(5): 812-819
- Rimmer S M. 2004. Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). Chemical Geology, 206(3-4): 373-391
- Rona P A. 1978. Criteria for recognition of hydrothermal mineral deposits in oceanic crust. Economic Geology, 73(2): 135-160
- Steiner M, Wallis E, Erdtmann B D, Zhao Y L, Yang R D. 2001. Submarine-hydrothermal exhalative ore layers in black shales from South China and associated fossils-insights into a Lower Cambrian facies and bio-evolution. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 169(3-4): 165-191
- Taylor S R, McLennan S M. 1985. The continental crust: Its composition and evolution. Oxford: Blackwell: 312
- Toth J R. 1980. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron. Geological Society of America Bulletin, 91(1): 44-54
- Wignall P B, Twitchett R J. 1996. Oceanic anoxia and the end Permian mass extinction. Science, 272(5265): 1155-1158
- Wright J, Schrader H, Holser W T. 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51(3): 631-644
- 郭利果, 田辉, 靳永斌, 甘华军, 肖贤明. 2008. 原油裂解成气反应机理、介质影响因素与判识评价. 地球化学, 2008, 37(5): 499-511
- 韩辉, 李大华, 马勇, 程礼军, 齐琳, 王琪, 钟宁宁. 2013. 四川盆地东北地区下寒武统海相页岩气成因: 来自气体组分和碳同位素组成的启示. 石油学报, 34(3): 453-459
- 蒋敬业. 2006. 应用地球化学. 武汉: 中国地质大学出版社, 1-340
- 姜鲲鹏. 2014. 新疆博格达山北麓油页岩地球化学特征及其形成环境分析[硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学(北京)
- 王佳. 2012. 湘鄂西、渝东地区下古生界页岩气勘探前景分析[硕士学位论文]. 成都: 成都理工大学
- 吴朝东, 陈其英. 1999. 湘西磷块岩的岩石地球化学特征及成因. 地质科学, 34(2): 213-222
- 肖贤明, 宋之光, 朱炎铭, 田辉, 尹宏伟. 2013. 北美页岩气研究及对我国下古生界页岩气开发的启示. 煤炭学报, 38(5): 721-727
- 严德天, 陈代钊, 王清晨, 汪建国. 2009. 扬子地区奥陶系-志留界线附近地球化学研究. 中国科学(D辑), 39(3): 285-299
- 杨恩林, 吕新彪, 鲍森, 罗建均, 胡庆成. 2013. 黔东下寒武统黑色页岩微量元素富集及成因分析. 地球科学进展, 28(10): 1160-1169
- 杨剑. 2009. 黔北地区下寒武统黑色岩系形成环境与地球化学研究[博士学位论文]. 西安: 长安大学

(本文责任编辑: 刘莹)